

BEST AVAILABLE COPY

PAT-NO: JP404182385A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04182385 A
TITLE: GROWING METHOD FOR CRYSTAL

PUBN-DATE: June 29, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAWASAKI, HIDEJI	
TOKUNAGA, HIROYUKI	

EP-PVD of Ti_2O_3
on SiO₂

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CANON INC	N/A

APPL-NO: JP02307909

APPL-DATE: November 13, 1990

INT-CL C30B025/04 , C30B029/40 , C30B029/42 ,
(IPC): H01L021/205

US-CL-CURRENT: 117/95 , 117/954

ABSTRACT:

PURPOSE: To inhibit the generation of an abnormal nucleus wherein single crystal or polycrystal is formed and to enhance selectivity by supplying a gaseous raw material contg. chlorine in the case of forming amorphous or polycrystalline tantalum oxide on a nonnucleation surface and performing crystal forming treatment in a selective nucleation method.

→ **CONSTITUTION:** For example, tantalum oxide 1 is formed by an electron beam vapor deposition method in the nonnucleation face part on the surface of a heat-resistant base plate such as a single crystalline base plate made of Si or a ceramic base plate made of SiO₂. Further, a face with unsingle crystal 2 such as aluminum oxide exposed thereon is formed on a nucleation part. This unsingle crystal 2 is comparatively slow in etching grade for hydrogen chloride and large in nucleation density. Then, organic metal is selectively grown by a vapor growth method. At this time, gaseous hydrogen chloride 3 is supplied together with a group V raw material such as AsH₃ and a group V raw material such as trimethyl gallium to perform a selective nucleation method.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-182385

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月29日

C 30 B 25/04
29/405 0 2 F
5 0 2 J7821-4G
7821-4G
7821-4G
7821-4G
7739-4M// H 01 L 29/42
21/205

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 結晶成長法

⑯ 特 願 平2-307909

⑰ 出 願 平2(1990)11月13日

⑱ 発 明 者 川 崎 秀 司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑲ 発 明 者 徳 永 博 之 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 丸 島 儀 一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

結晶成長法

2. 特許請求の範囲

(1) 非晶質あるいは多結晶である酸化タンタルを非核形成面とし、該非核形成面と、単一核のみより結晶成長するに十分小さい面積を有し、単一核より結晶成長するに十分な大きさの核形成密度を有する非晶質あるいは多結晶である核形成面とが隣接して配された自由表面を有する基板に、結晶形成処理を施す際、塩素を含む原料ガスを供給することを特徴とする結晶成長法。

(2) 結晶形成原料ガスと塩化水素とを供給する請求項1記載の結晶成長法。

(3) 前記単結晶はⅢ-V族化合物半導体である請求項1記載の結晶成長法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はⅢ-V族化合物半導体の結晶成長法

に関する。

[従来の技術]

従来、GaAs単結晶を形成する場合、GaAs単結晶基板上にエピタキシャル成長させることにより形成している。しかし、このような単結晶基板上でのエピタキシャル成長では、単結晶基板の材料による制約があり、大面積化、3次元集積化が不可能となっている。これに対し、光並列処理などに用いられる大面積アレーや3次元光集積回路に対する要求が強まり、単結晶の非晶質基板上への成長技術が望まれている。この非晶質基板上へ単結晶を成長する技術として選択核形成法(特開昭63-237517号)がある。

選択核形成法とは、非晶質あるいは多結晶である核形成密度の小さい非核形成面と、単一核のみより結晶成長するに十分小さい面積を有し、該非核形成面の核形成密度より大きい核形成密度を有する非晶質あるいは多結晶である核形成面とが隣接して配された自由表面を有する

基板に、結晶形成処理を施して該単一核より単結晶を成長させるものである。

上記選択核形成法では、非核形成面として酸化ケイ素、窒化けい素が用いられている。

〔発明が解決しようとしている課題〕

しかしながら、上記従来例では非核形成面の面積が大きくなると酸化けい素、窒化けい素等の上にGaAs単結晶核あるいは多結晶等の異常核が形成されてしまうことがあった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の結晶成長法は、非晶質あるいは多結晶である酸化タンタルを非核形成面とし、該非核形成面と、単一核のみより結晶成長するに十分小さい面積を有し、単一核より結晶成長するに十分な大きさの核形成密度を有する非晶質あるいは多結晶である核形成面とが隣接して配された自由表面を有する基板に、結晶形成処理を施す際、塩素を含む原料ガスを供給することとを特徴とする。

本発明は、選択核形成法を用いて非単結晶上

に結晶形成処理を施す際に、塩素を含む原料ガスを供給し、非核形成面として、酸化けい素や窒化けい素に比べ、塩素を含む原料ガスに対してより速くエッチングされる酸化タンタルを用いるものである。

〔作用〕

非核形成面とする酸化タンタルをエッチングする塩素を含む原料ガスを供給することにより、非核形成面上に単結晶あるいは多結晶が生ずる異常核発生を抑制し、選択性を向上できる。

〔実施態様例〕

本発明の実施態様例を示す。

まず第1図に示すようにSi、GaAs、InP等の単結晶基板あるいは SiO_2 、 Al_2O_3 等のセラミック基板あるいはMo、W等の高融点金属基板を用い、これらの耐熱性基板、表面に非核形成面部分に酸化タンタル、を形成し、核形成面部分に酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、窒化チタン等の塩化水素に対して比

3

較的エッチングレートが遅く核形成密度が大きい非単結晶2が露出した面を形成する。あるいは、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム等の核形成密度が大きい非晶質あるいは多結晶質の非単結晶2を形成し、非核形成面部分に酸化タンタル1が露出した面を形成しても構わない。酸化タンタルの形成法としては、EB（電子線）蒸着法、スパッタ法を等用いる。

つぎに、MOCVD法（有機金属気相成長法）あるいはVPE法（塩化物気相成長法）等のガス状の原料を用いた気相成長法を用いて、選択成長を行う。この時、V族原料として AsH_3 、TBAs（ターシャルブチルアルシン）、TMAs（トリメチルアルシン）、 PH_3 、TBP（ターシャルブチルホスフィン）等を用いる。またIII族原料としては、TMG（トリメチルガリウム）、TEG（トリエチルガリウム）、TMA（トリメチルアルミニウム）、TEA（トリエチルアルミニウム）、TMIn（トリメチルインジウム）、TEIn（トリエ

5

4

チルインジウム）等の原料が用いられる。これらの原料と同時にHClガス3を供給し、選択核形成法を行う。

MOCVD法を用いてGaAsの選択核形成法を行う場合、以下のような条件で行う。成長温度は一般には500～800℃、望ましくは570～760℃、最適には600～700℃で行い、圧力は一般には760Torr以下、望ましくは100Torr以下、最適には20Torr以下で行う。またV族原料供給量／III族原料供給量の比は一般には5～300、望ましくは10～200最適には30～150で行い、原料とともに供給するHClの供給モル量の全供給ガスに占める割合は一般には1～1000ppm、望ましくは1～500ppm、最適には5～100ppmとする。

またEB蒸着法により酸化タンタルを形成する際、酸素供給量を変化させた試料を作成し、この後、MOCVD法を用いて、結晶形成処理を施し、5cm角の酸化タンタル上に形成された単結晶核の密度を測定した。この結果を第2図

6

に示す。これより、酸化タンタルの作成条件により、酸化タンタル上に形成される単結晶核の数は異なることが分かる。これは酸化タンタルの組成により酸化タンタル上に形成される単結晶核の数が異なることを示していると考えられる。第2図が極小値を持っていることは、酸素の組成比が大きい場合には酸化タンタルのエッチングレートが小さくなりGaAsの形成を抑制することが出来なくなるためGaAs単結晶核が増加し、酸素の組成比が小さい場合には酸化タンタルの表面モホロジーが悪化するためにGaAs単結晶核が増加すると考えられる。ここで、MOCVD法を用いた結晶形成処理の条件は、まず基板温度760℃、圧力100TorrでAsH₃を 6×10^{-4} mol/min、水素を10ℓ/min、供給し、20分間、表面処理を行う。その後基板温度780℃、圧力10Torrで原料ガスとしてAsH₃を 4×10^{-4} mol/min、TMGを 1×10^{-5} mol/min、水素を10ℓ/min、HClガスを 2×10^{-5} mol/min、を

7

圧力100TorrでAsH₃を 6×10^{-4} mol/min、水素を10ℓ/min、供給し、20分間、表面処理を行う。その後基板温度780℃、圧力10Torrで原料ガスとしてAsH₃を 4×10^{-4} mol/min、TMGを 1×10^{-5} mol/min、水素を10ℓ/min、HClガスを 2×10^{-5} mol/minを20分供給した。

【実施例】

本発明の実施例を示す。

まず第3図(a)に示すように、Si基板4上に酸化アルミニウム5を2000Å、酸化タンタル1を500Å連続的にEB蒸着により形成した。ここでEB蒸着の条件としては、バックグラウンドを 10^{-6} Torrまで真空にし、次にO₂を10cc/min供給し蒸着した。

続いて、第3図(b)に示すようにホトリソグラフィにより200μmピッチで2μmφのドットを抜いたパターンを形成した。

続いて第3図(c)に示すようにIBEにより2μmφドット部以外の酸化タンタルを残

20分供給した。

また、HCl供給量を変化させ、5cm角の酸化タンタル上に形成されるGaAs単結晶核の密度変化を測定した。また比較のためSi基板を熱酸化処理し得られた5cm角の酸化けい素上に形成されたGaAs単結晶核の数の変化を酸化タンタルと同時に結晶形成処理を施し調べた。この結果を第5図に示す。酸化タンタルはHCl供給量に対して極小値を持っていることが分かる。これはHCl供給量が少ない場合には酸化タンタルのエッチングレートが小さくなりGaAsの形成を抑制することが出来なくなるためGaAs単結晶核が増加し、HCl供給量が多い場合にはエッチングレートが大きすぎるため、酸化タンタルの表面モホロジーが悪化するためにGaAs単結晶核が増加すると考えられる。ここで用いた酸化タンタルはEB蒸着により作成され、この時の酸素供給量は10cc/min、である。また結晶形成処理はMOCVD法を用いて、まず基板温度760℃

8

し、ドット部表面に酸化アルミニウムを露出させた。ここでIBEの条件は、CF₄を20cc/minO₂を2cc/min供給し、圧力10Paパワー100Wで10分間エッチングした。

第3図(d)に示すようにその後、レジスト15を取り去り、表面の清純化を行いMOCVD法を用いて基板温度760℃、圧力100TorrでAsH₃を 6×10^{-4} mol/min、水素を10ℓ/min供給し、20分間、表面処理を行った第3図(e)。その後基板温度760℃、圧力20Torrで原料ガスとしてAsH₃を 4×10^{-4} mol/min、TMGを 1×10^{-5} mol/min、水素を10ℓ/min、HClガスを 2×10^{-5} mol/min、供給してGaAs単結晶核9を形成する(1時間)。

非核形成面としてSiO₂を用いて、同一条件で結晶形成処理をした場合、SiO₂上にGaAs単結晶核は47個/cm²であったのに対して、酸化タンタル上に形成されたGaAs単結晶核は26個/cm²であり、選択

性が向上したことが示された。

[実施例 2]

本発明の実施例を示す。

第4図(a)に示すようにSi基板4上に酸化タンタル1を2000Å、窒化アルミニウム6を500Å、EB蒸着により形成した。ここでEB蒸着の条件としては、バックグランドを 10^{-6} Torrまで真空にし、次に O_2 を10cc/min供給し、蒸着した。

続いて第4図(b)に示すようにホトリソングラフイにより500μmピッチで1.2μmφのドットを残したパターンを形成し、IBEにより1.2μmφのドット部以外の窒化アルミニウムを取り去り、酸化タンタルを表面に露出させた(第4図(c))。ここでIBEの条件は CCl_2F_2 を10cc/min、Arを2cc/min供給し、圧力4Pa、パワー130Wで10分間エッチングした。

その後、レジスト15を取り去り、表面の清純化を行った(第4図(d))。

MOCVD法を用いて基板温度860℃、圧力100Torrで AsH_3 を 4×10^{-4} mol/min、水素を10ℓ/min供給し、20分間、表面処理を行った(第4図(e))。その後基板温度775℃、圧力20Torrで原料ガスとして AsH_3 を 4×10^{-4} mol/min、TMGを 1×10^{-3} mol/min、水素を10ℓ/min、HClガスを 2×10^{-3} mol/min供給してGaAs単結晶核9を形成する(1時間)。

非核形成面として、 SiO_2 を用いて、同一条件で結晶形成処理を行った場合、 SiO_2 上に発生した異常核密度は65個/cm²であったのに対して、酸化タンタル上の異常核密度は30個/cm²であり、異常核の発生が抑えられた。

[発明の効果]

以上説明したように、選択核形成法を行う際、非核形成面として酸化タンタルを用い、原料ガスとともにHClガスを供給することにより、異常核発生を抑え選択性を向上させること

1 1

1 2

ができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による結晶成長法説明図。

第2図は酸化タンタル作成条件による酸化タンタル上に形成されたGaAs単結晶核数の変化を示す図。

第3図は本発明による結晶成長法実施例1を説明するための図。

第4図は本発明による結晶成長法実施例2を説明するための図。

第5図はHCl供給量による酸化タンタル上に形成されたGaAs単結晶核数の変化を示す図。

- 1…酸化タンタル
- 2…核形成面
- 3…V族原料、Ⅲ族原料、HClガス
- 4…Si基板
- 5…酸化アルミニウム
- 6…窒化アルミニウム
- 9…GaAs単結晶核

1 3

15…レジスト

出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸 島 儀 一

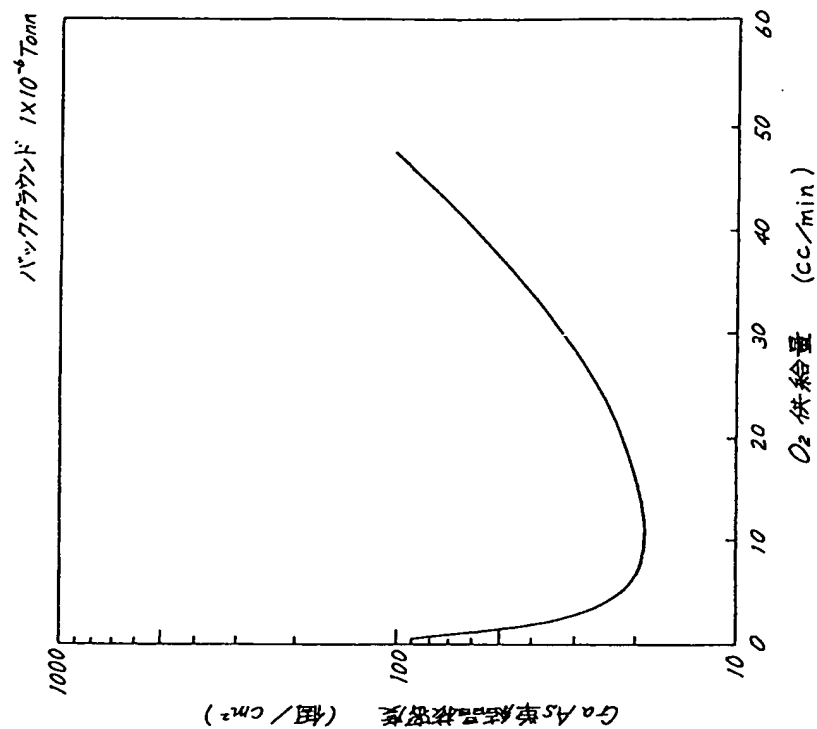
” 西 山 恵 三



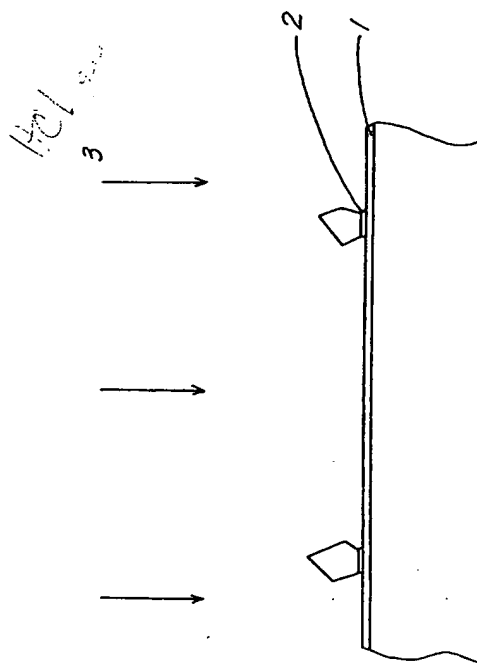
1 4

第 2 図

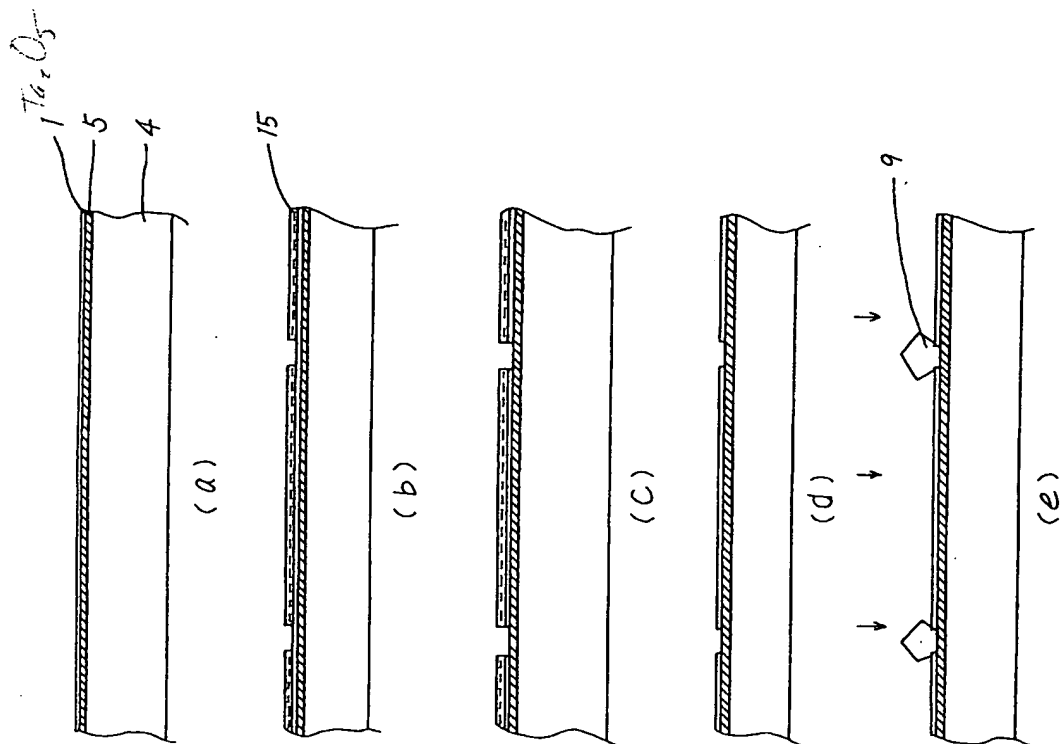
酸化タンタル作製条件による酸化タンタル上に
形成された GaAs 単結晶核密度の変化



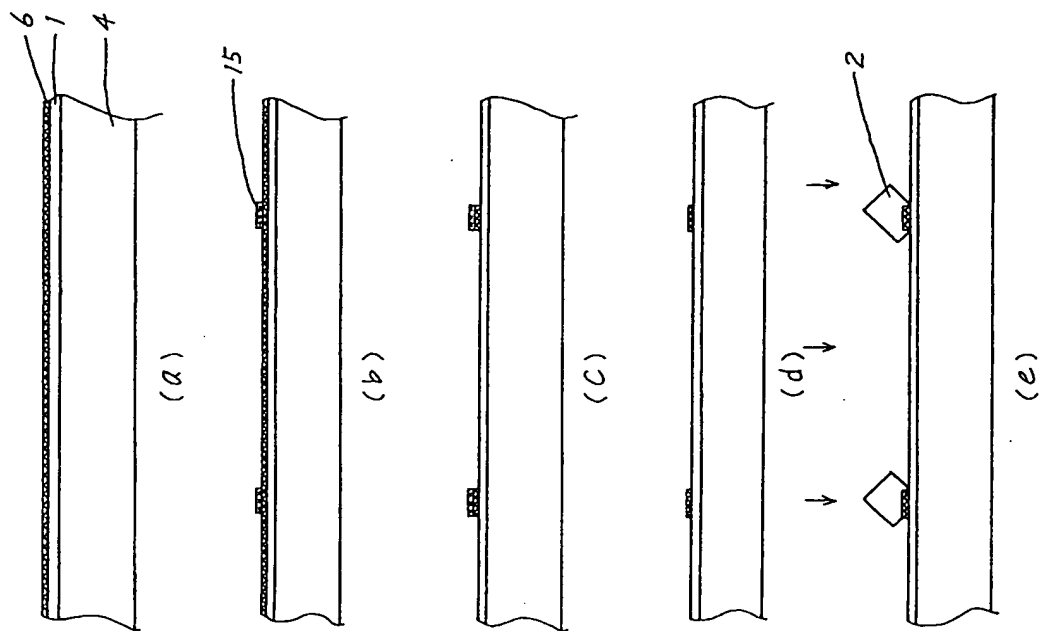
第 1 図



第 3 図

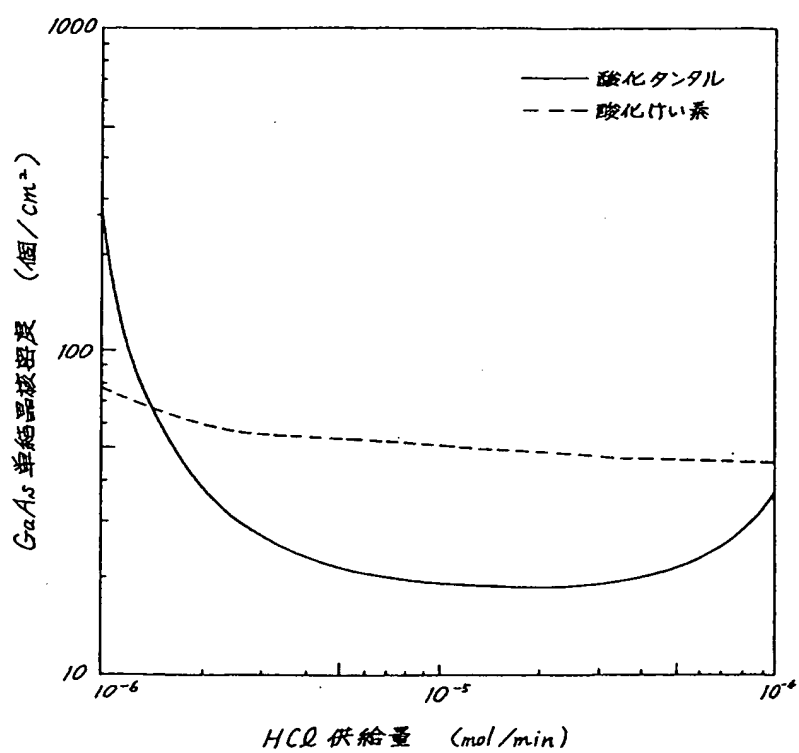


第 4 図



第 5 図

HCl 供給量による酸化タンタル上に形成
された GaAs 単結晶核密度の変化



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.